

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-305767  
 (43)Date of publication of application : 01.11.1994

(51)Int.Cl.

C03C 3/06

(21)Application number : 05-120348  
 (22)Date of filing : 26.04.1993

(71)Applicant : SHINETSU QUARTZ PROD CO LTD  
 (72)Inventor : YAMAGATA SHIGERU  
 SAKAGUCHI TSUKASA  
 KURIYAMA MANYOU  
 HIRANO ISAO  
 SUZUKI MASANORI

## (54) SILICA GLASS FOR DEVITRIFICATION RESISTANT DISCHARGE LAMP

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve devitrification resistance by specifying non-movable OH group content and alkali (earth) metal content in a silica glass, viscosity and oxygen deficient type defect quantity.

CONSTITUTION: A natural quartz powder is treated to make high purity in an atmosphere containing gaseous chlorine or gaseous hydrogen chloride at 900-1100° C for 10-50hr and, after that, is mixed with an aluminum compound, dried and fused by heating to make transparent. A silica glass for devitrification resistant discharge lamp ≤50wt.ppm in non-movable OH group content, ≤2wt. ppm in alkali metal content of Li, Na, K, 5-50wt.ppm in alkaline earth metal element content, ≥104 poise in viscosity (1100° C) and ≥5 x 10-2cm-1 in oxygen deficient type defect quantity (absorption coefficient in 250mm absorptive band) is obtained by molding the transparent glass lump into tube like and degassing treating in an atmosphere or a reduced pressure at 900-1100° C for 10-100hr.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.09.1996  
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]  
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2931735

[Date of registration]

21.05.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-305767

(43)公開日 平成6年(1994)11月1日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
C03C 3/06

識別記号

F I

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全7頁)

(21)出願番号 特願平5-120348

(22)出願日 平成5年(1993)4月26日

(71)出願人 000190138

信越石英株式会社  
東京都新宿区西新宿1丁目22番2号

(72)発明者 山形 茂

福島県郡山市田村町金屋字川久保88 信越  
石英株式会社石英技術研究所内

(72)発明者 坂口 司

福島県郡山市田村町金屋字川久保88 信越  
石英株式会社石英技術研究所内

(72)発明者 栗山 満葉

福島県郡山市田村町金屋字川久保88 信越  
石英株式会社石英技術研究所内

(74)代理人 弁理士 服部 平八

最終頁に続く

(54)【発明の名称】耐失透性放電灯用シリカガラス

(57)【要約】

特に、メタルハライドランプ用シリカガラスを提供すること。

【目的】 耐失透性に優れた放電灯用シリカガラス、

【構成】 非移動性のOH基濃度が50wt. ppm以下、リチウム、ナトリウムおよびカリウムのアルカリ金属元素濃度が2wt. ppm以下、カルシウムおよびマグネシウムのアルカリ土類金属元素濃度が1wt. ppm以下、アルミニウム元素の含有量が5wt. ppm~50wt. ppm、1100℃における粘度が $10^{14}$ ポアズ以上、酸欠損型欠陥量が250nm吸収帯の吸収係数で $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ 以上であることを特徴とする耐失透性放電灯用シリカガラス。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非移動性のOH基濃度が50wt. ppm以下、リチウム、ナトリウムおよびカリウムのアルカリ金属元素濃度が2wt. ppm以下、カルシウムおよびマグネシウムのアルカリ土類金属元素濃度が1wt. ppm以下、アルミニウム元素の含有量が5wt. ppm～50wt. ppm、1100℃における粘度が $10^{14}$ ポアズ以上、酸素欠損型欠陥量が250nm吸収帯の吸収係数で $5 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ 以上であることを特徴とする耐失透性放電灯用シリカガラス。

【請求項2】 水素分子濃度が $1 \times 10^{17} \text{ molecules/cm}^3$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載の耐失透性放電灯用シリカガラス。

【0001】

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】本発明は、耐失透性に優れた放電灯用シリカガラス、特にメタルハライドランプの発光管として有用なシリカガラスに関する。

【0002】

メタルハライドランプはその発光管内に希土類金属元素のハロゲン化物が封入されており、それが発光し、光を放射するランプであるが、その発光時のバルブ温度は900～1100℃、内圧は5～30kgf/cm<sup>2</sup>になる。このように高温、高圧で封入ガスを発光させるランプであるところから、その発光管は透明性に優れているばかりでなく、化学耐久性、耐急熱急冷性、およびガス不透過

【従来の技術】近年、各種の高出力光源が開発され、その発光管の素材としてシリカガラスが利用されるようになってきた。前記光源のうちメタルハライドランプはその高効率、高輝度、演色性の良さから省エネルギー光源として注目を集め盛んに研究開発されてきた。

【0003】

性にも優れた素材でなければならない。これらの要件を満たす素材としてシリカガラスがあり、前記メタルハライドランプの発光管は専らこのシリカガラスから作られてきた。ところが、シリカガラス製の発光管は、点灯を続けるうちにその内表面に徐々に黒色失透や白色失透が生じ、光の強度低下を招き、また演色性も悪化する。その上、作動電圧の上昇および再点弧スパイク電圧の発生も起こりランプの寿命は短いものであった。前記黒色失透は、シリカガラス中に存在する水分子またはOH基の分解により発生する酸素と電極部分の金属や封入金属ガスとの酸化反応に基くものであり、また、再点弧スパイク電圧の発生および作動電圧の上昇はシリカガラス中に溶存する水素分子および前記水分子またはOH基の加熱分解により発生する水素分子によるものである。さらに、白色失透は、アルカリ金属元素やアルカリ土類金属元素による再結晶化の促進および封入ガスによる化学的エッチングが原因と推定されている（松野博光、外（1981）メタルハライドランプにおける光束維持率低下の機構、照明学会誌、第65巻、第4号、176～181頁）。

【0004】そこで、上記OH基の濃度およびアルカリ

30 金属元素並びにアルカリ土類金属元素濃度を低減したシリカガラスがメタルハライドランプ用シリカガラスとして開発され市販されている。具体的にはOH基濃度が2wt. ppm以下の高純度の合成シリカガラスがある。確かに、前記市販のシリカガラスは、黒色失透や作動電圧の上昇および再点弧スパイク電圧の発生を抑えたガラスではあるが、白色失透の抑制は未だ充分でなく、今日に至るまで寿命の長いメタルハライドランプ用シリカガラスは提案されていない。

【0005】

40 【発明が解決しようとする課題】こうした現状を踏まえて、本発明者等は、メタルハライドランプ用シリカガラスの失透について鋭意研究した結果、シリカガラス中の非移動性のOH基濃度、アルカリ金属元素濃度およびアルカリ土類金属元素濃度を低くすると共に、シリカガラス粘度を高くすること、シリカガラス中に酸素欠損型欠陥を多くすること、さらにシリカガラス中にアルミニウム元素を含有させることが前記失透、特に化学的エッチングや再結晶化による白色失透を抑えることができることを発見した。こうした知見に基づいて本発明は完成したものである。

50

【0006】本発明の目的は、白色失透および黒色失透の起こり難い放電灯用シリカガラス、特にメタルハライドランプ用シリカガラスを提供することをその目的とする。

紫外線ランプ、メタルハライドランプとして長い寿命を保持できる放電灯用シリカガラスを提供することをその目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

【0007】また、本発明は、高圧水銀ランプ、高出力

上記目的を達成する本発明は、非移動性のOH基濃度が50wt. ppm以

下、リチウム、ナトリウムおよびカリウムのアルカリ金属元素濃度が2wt.

ppm以下、カルシウムおよびマグネシウムのアルカリ土類金属元素濃度が

1wt. ppm以下、アルミニウム元素の含有量が5wt. ppm~50wt.

ppm、1100℃における粘度が $10^{14}$ ポアズ以上、酸素欠損型欠陥量が

250nm吸収帯の吸収係数で $5 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ 以上であることを特徴とする耐

失透性放電灯用シリカガラスに係る。

【0009】一般に、シリカガラス中に含まれる水分子またはOH基には、移動性のOH基と非移動性のOH基とがあることがわかっている。これらのOH基は発光時に加熱分解して酸素を放出し、それが電極部分の金属や封入金属ガスと反応し、黒色失透を起こさせると言われている。したがって、黒色失透を低減させるには前記OH基の濃度を低減すればよいが、OH基は、高純度化処理等の高温処理で大部分除去できるものの、その完全な除去は困難である。しかしながら、溶融して得たシリカガラスをさらに大気圧中または減圧下で900℃以上の高温で8時間以上の加熱脱ガス処理をすると黒色失透

を最も起こしやすい移動性のOH基を完全に除去することができ、黒色失透の低減を図ることができる。特に、加熱脱ガス処理後の非移動性のOH基濃度は50wt. ppm以下としなければならない。OH基濃度は、D. M. Dodd, D. B. Fraser (1966) Optical Determinations of OH in Fused Silica J. Applied Physics, Vol. 37, p. 3911 に記載の方法に従う。

【0010】

上記脱ガス処理は、移動性のOH基の低減にとどまらず、シリカガラス中の水素分子濃度を作動電圧の上昇や再点弧スパイク電圧の発生が低減できる $1 \times 10^{17} \text{ molecules/cm}^3$ 以下にすることができる。水素分子濃度は、V. S. Khotimchenko, et al. (1987) Determining the Content of Hydrogen Dissolved in Quartz Glass Using the Method of Raman Scattering and Mass Spectrometry, J. Appl. Spectrosc., Vol. 46, No. 6, pp632~635に記載の方法に従う。

【0011】

酸素欠損型欠陥は、シリカガラスの構造欠陥の1つである酸素原子の欠損に基づくが、この酸素欠損型欠陥の存在によりクリストバライトの生成、すなわちシリカガラスのクリストバライトへの相転移が起こり難くなるばかりでなく、シリカガラスから放出される酸素原子の量も減少でき、白色失透や黒色失透を低減させることができる。酸素欠損型欠陥量は、約250nm(5.0eV)の吸収帯としてあらわれ(H. Imai et al., (1988) Two types of oxygen-deficient centers in synthetic silica glass. Physical Review B, Vol. 38, No. 17, pp12772~12775)、250nmの吸収係数を測定することにより求められるが、酸素欠損型欠陥量の存在による低減効果は、吸収係数で $5 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ 以上でなければならない。

【0012】上記吸収係数kは次式で求めた値である。

$$T = e^{-kd}$$

T ; 内部透過率

d ; 厚さ (cm)

【0013】

上記に加えて、さらに化学的エッチングによる白色失透の低減もシリカガラス中に特定量のアルミニウム元素を含有させ、かつシリカガラスの粘度を1100℃で $10^{14}$ ポアズ以上とすることにより達成できる。

【0014】上記アルミニウム元素含有量は5wt. ppm~50wt. ppmがよい。前記範囲以下では耐エッチング性の向上がなく、また前記範囲以上ではアルミナ-シリカ系鉱物やシリカ鉱物が生成しやすく、白色失透を増す。アルミニウム元素の上記範囲内への制御は、高純度化処理済水晶粉に酸化アルミニウム、硝酸アルミ

ニウム、炭酸アルミニウム、塩化アルミニウム、ヨウ化アルミニウム等のアルミニウム化合物を均一に混合し、乾燥した後、加熱溶融しガラス化することにより達成される。

【0015】

また、上記粘度は、天然水晶を調整した後電気溶融法で溶融してガラス化することにより容易に得られる。粘度が前記範囲であると原子の再配列化が抑えられ耐エッチング性が一段と向上する。

【0016】本発明のシリカガラスは、原料として粉碎した天然の水晶粉を塩素ガスまたは塩化水素ガス含有雰囲気中で900~1100℃、10~50時間の高純度化処理した後、該水晶粉にアルミニウム化合物を均一に混合し、乾燥し、電気炉内で加熱溶融して透明ガラス化し、次いで得られた透明ガラス塊をチューブ形状のガラスに形成し、それを大気中または減圧下で、900~1100℃、10~100時間、脱ガス処理することにより製造される。

【0017】以下に実施例でさらに具体的に説明する。

【実施例】

(1) シリカガラスの作成

天然水晶粉を塩化水素ガス雰囲気下にて、1000℃で10時間加熱処理を行い、高純度化した。次に、この天然水晶粉に硝酸アルミニウム水溶液を混合し、乾燥させた。前記調整粉を2種類の方法で透明ガラス化した。即ち、1つは真空電気溶融法であり、他は酸水素火炎溶融法(ベルヌイ法)であった。前記シリカガラス中のアルカリ金属元素濃度およびアルカリ土類金属元素濃度は表1のとおりである。

【0018】

【表1】

化合物名	実施例1 (wt. ppm)	参考例1 (wt. ppm)
リチウム	0.5	0.6
ナトリウム	0.4	0.4
カリウム	1.0	1.0
カルシウム	0.5	0.5
マグネシウム	0.5	0.4

【0019】上記透明ガラス塊からチューブ状ガラスを作成し、大気中にて1100℃で100時間加熱し、脱ガス処理を行った。得られたチューブ状ガラスを下記の測定法で測定し、その物性値を求め表2に示す。

【0020】他方、四塩化ケイ素を原料として、酸水素火炎加水分解法により作成した高純度合成シリカガラス、および前記四塩化ケイ素に少量の三塩化アルミニウムを混合したものを同じように酸水素火炎加水分解法で溶融して合成シリカガラスを作った。これらのガラス塊をチューブ状に成形した後、脱水素ガス処理を行った。その結果を表2の参考例5、6として示す。

【0021】(2) 物性値の測定

- ・ 水放出量の測定；ガスマス分析法（那須昭一、他（1990）石英ガラスのガス放出、照明学会誌、第74巻、第9号、595～600頁参照）
- ・ OH基濃度の測定；赤外線吸収法（D. M. Dodd, et al., J. Appl. Phys. Vol. 37 (1966), pp3911参照）
- ・ アルミニウム、アルカリ金属、およびアルカリ土類金属元素各含有量の測定；原子吸光光度法。
- ・ 粘度テスト；ビームベンチング法（ASTM, C-598-72 (1983) 参照）

- ・ 吸収係数の測定；紫外線分光光度法。
- ・ 水素分子濃度測定；ラマン散乱分光高度法（V. S. Khotimchenko, et al. (1987)）
- ・ 失透テスト；大気中、1280℃、120hr. の熱処理を行った後、目視にて微結晶生成による白色失透を観察する。
- ・ エッチングテスト；20℃、50wt. % HF水溶液に10分間サンプルを投入し、表面エッチング深さを測定する。

【0022】(3) メタルハライドランプ点灯実験  
東忠利（1981）希土類ハロゲン化物入りメタルハライドランプの発光特性、照明学会誌、第65巻、第10号、487～492頁の第4節に記載する高輝度光源用短アークランプの作成法を参照にしてランプを作成した。初期の光出力を100%として、500時間点灯後の出力を測定すると共に、目視にて白色化と黒色化の程度を観察した。なお、ランプバルブの厚さは2mmであった。

【0023】

【表2】

番号	実施例 1	実施例 2	実施例 3	参考例 1	
シリカガラスサンプルの作成方法	天然水晶粉の真空電気溶融法、脱ガス処理	天然水晶粉の真空電気溶融法、脱ガス処理	天然水晶粉の真空電気溶融法、脱ガス処理	天然水晶粉の真空電気溶融法、脱ガス処理	
OH 基濃度 (wt.ppm)	30	30	30	30	
アルミニウム濃度 (wt.ppm)	5	18	68	18	
1100℃の粘度 (ポアズ)	$10^{140}$	$10^{142}$	$10^{143}$	$10^{140}$	
250nm 吸収係数 ( $\text{cm}^{-1}$ )	$5 \times 10^{-1}$	$6 \times 10^{-1}$	$7 \times 10^{-1}$	$2 \times 10^{-2}$	
水素分子濃度 (molecules/ $\text{cm}^3$ )	$< 1 \times 10^{18}$	$< 1 \times 10^{18}$	$< 1 \times 10^{18}$	$< 1 \times 10^{18}$	
大気中失透テスト 1280℃、100h	失透なし	失透なし	失透なし	失透なし	
フッ酸エッチングテスト 50wt % HF、10min. ( $\mu\text{m}$ )	18	15	12	17	
ランプ点灯テスト	500時間点灯後の出力	80	85	85	60
	白色失透	少ない	少ない	少ない	やや多い
	黒色失透	少ない	少ない	少ない	やや多い



参考例 2	参考例 3	参考例 4	参考例 5	参考例 6
天然水晶粉 の真空電気 溶融法、脱ガ ス処理	天然水晶粉 のベルヌイ 法、脱ガス処 理	天然水晶粉 のベルヌイ 法、脱ガス処 理	四塩化ケイ素 の酸水素火炎 加水分解法、 脱ガス処理	四塩化ケイ素 の酸水素火炎 加水分解法、 脱ガス処理
30	150	320	610	610
390	< 1	10	< 1	20
$10^{14.5}$	$10^{13.3}$	$10^{13.7}$	$10^{13.0}$	$10^{13.5}$
$4 \times 10^{-2}$	$< 1 \times 10^{-2}$	$< 1 \times 10^{-2}$	$< 1 \times 10^{-2}$	$< 1 \times 10^{-2}$
$< 1 \times 10^{16}$	$< 1 \times 10^{16}$	$< 1 \times 10^{16}$	$5 \times 10^{16}$	$5 \times 10^{16}$
失透なし	失透なし	失透なし	失透なし	失透なし
12	20	22	42	35
45	45	55	20	35
多い	やや多い	多い	多い	多い
やや多い	多い	多い	多い	多い

【 0 0 2 4 】 上記表 2 にみるように本発明のシリカガラスは著しく失透の低減がみられ、出力の低下が起こりにくいことがわかる。

【 0 0 2 5 】

【発明の効果】本発明のシリカガラスは、上記に見たと

おり白色失透や黒色失透が低減でき、しかも該シリカガラスで作成したメタルハライドランプは 5 0 0 時間の点灯テストでも 8 0 % 以上の出力を有する。このように本発明のシリカガラスで作成したメタルハライドランプは長い寿命を有する。

フロントページの続き

(72)発明者 平野 勲  
東京都新宿区西新宿一丁目22番2号 信越  
石英株式会社内

(72)発明者 鈴木 正則  
福島県郡山市田村町金屋字川久保88 信越  
石英株式会社郡山工場内